

## METHOD FOR PRODUCING CATALYSTS CONTAINING RUTHENIUM AND THE USE THEREOF FOR HYDROGENATION

**Publication number:** WO9938613

**Publication date:** 1999-08-05

**Inventor:** ANTONS STEFAN (DE); FROHN LUTZ (DE); JENTSCH JOERG-DIETRICH (DE); SCHULZE TILLING ANDREAS (DE); WOLTERS ERICH (DE)

**Applicant:** BAYER AG (DE); ANTONS STEFAN (DE); FROHN LUTZ (DE); JENTSCH JOERG DIETRICH (DE); SCHULZE TILLING ANDREAS (DE); WOLTERS ERICH (DE)

**Classification:**

- **International:** B01J23/46; B01J23/56; B01J23/656; C07B41/02; C07C29/149; C07C213/02; C07C215/08; B01J23/46; B01J23/54; C07B41/00; C07C29/00; C07C213/00; C07C215/00; (IPC1-7): B01J23/46; B01J23/56; B01J23/656; C07C29/149

- **European:** B01J23/46B; B01J23/56; B01J23/656H; C07B41/02; C07C29/149; C07C213/02

**Application number:** WO1999EP00236 19990116

**Priority number(s):** DE19981003888 19980131

**Also published as:**

EP1051250 (A1)  
US6376414 (B1)  
EP1051250 (A0)  
DE19803888 (A1)

**Cited documents:**

DE4414328  
DE2431768  
US5478952  
DE4414330  
EP0725038

[Report a data error here](#)

### Abstract of WO9938613

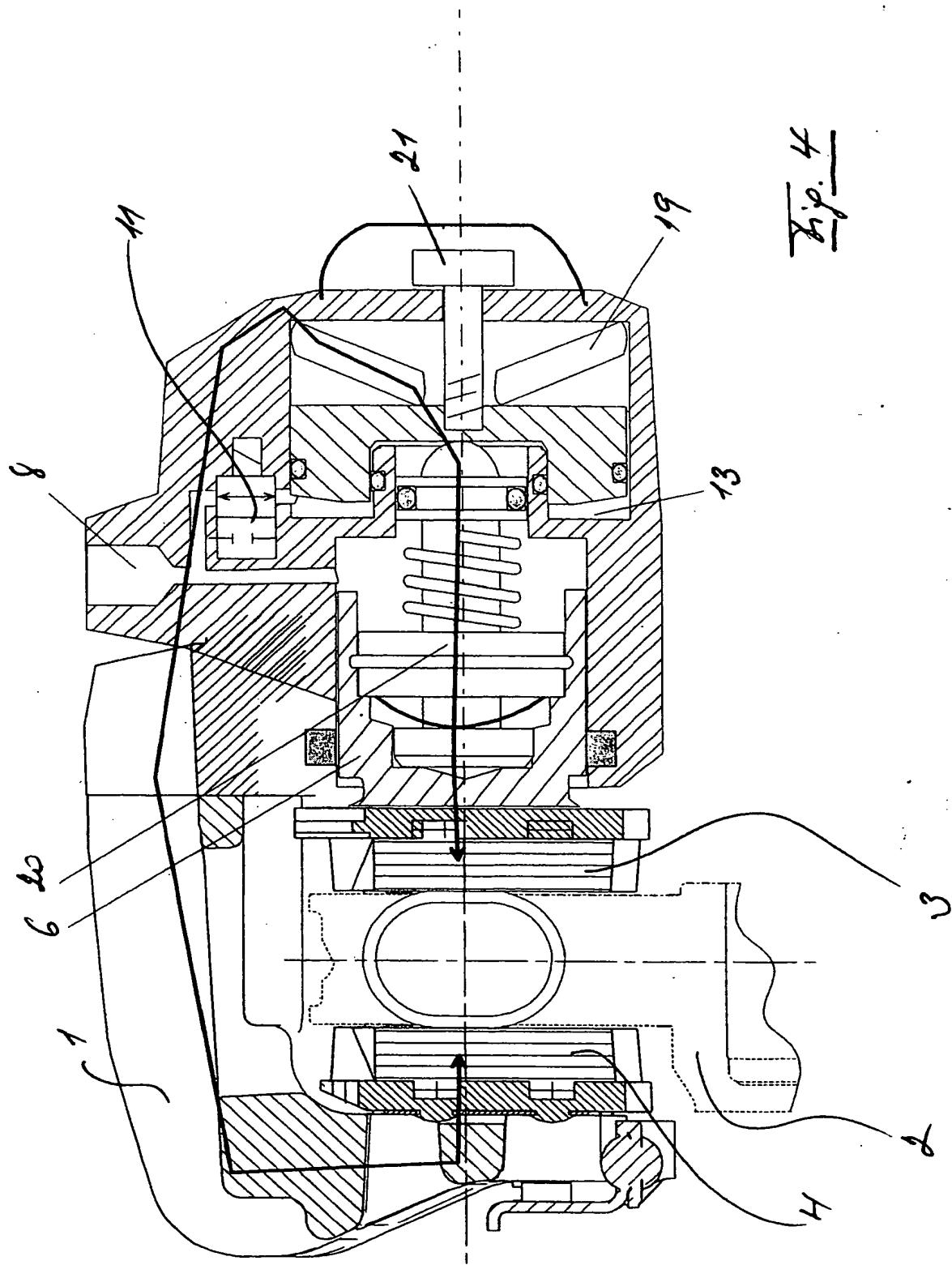
The invention relates to a method for obtaining advantageous catalysts, especially for hydrogenation. According to said method, a suspension of a ruthenium compound with a specific surface area of 50 to 300 m<sup>2</sup>/g is brought together with a solution of at least one metal compound. At least one of these metal compounds contains a different metal to ruthenium with an atomic number of 23 to 82. The mixture of the suspension and the solution is then treated with a reducing agent.

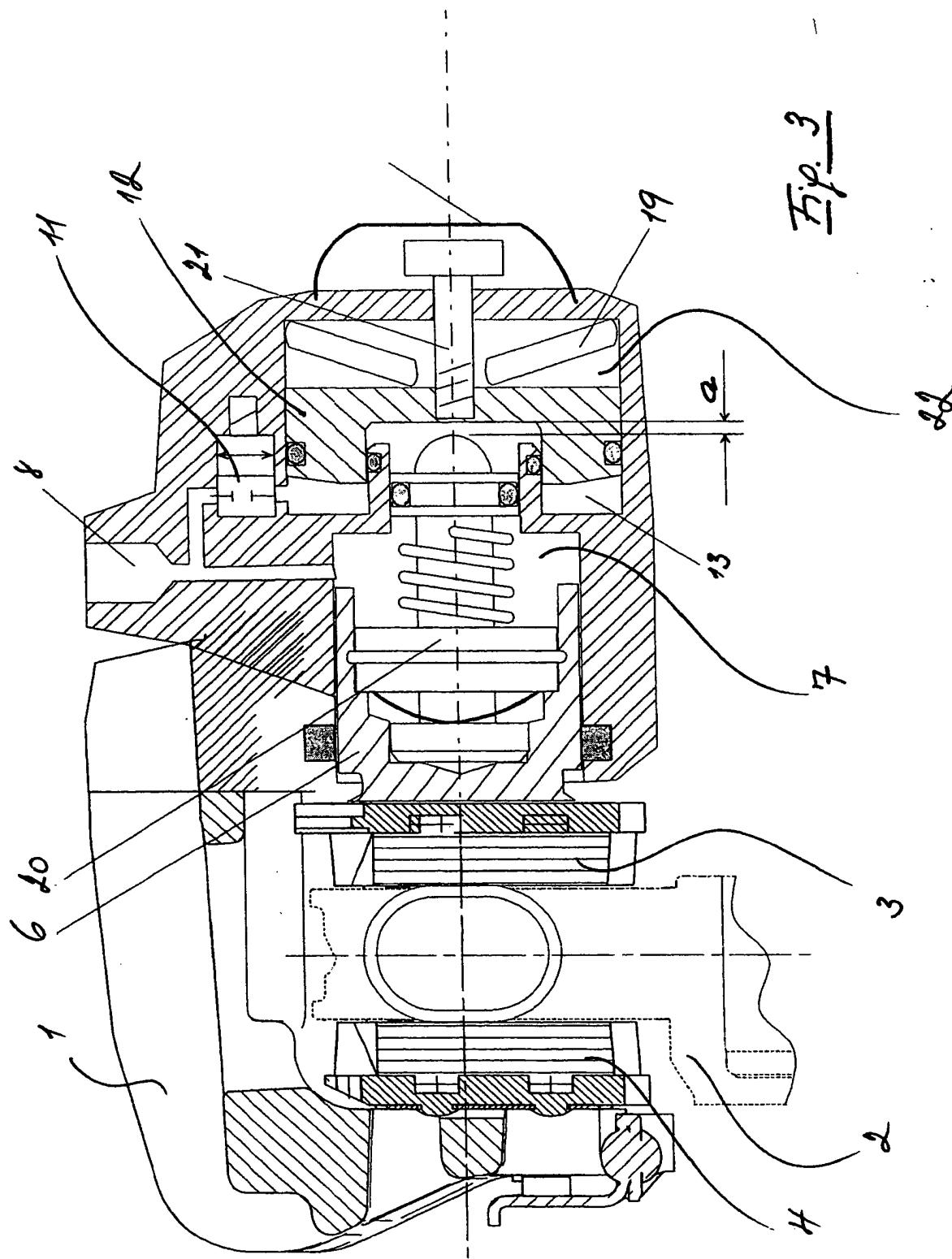
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

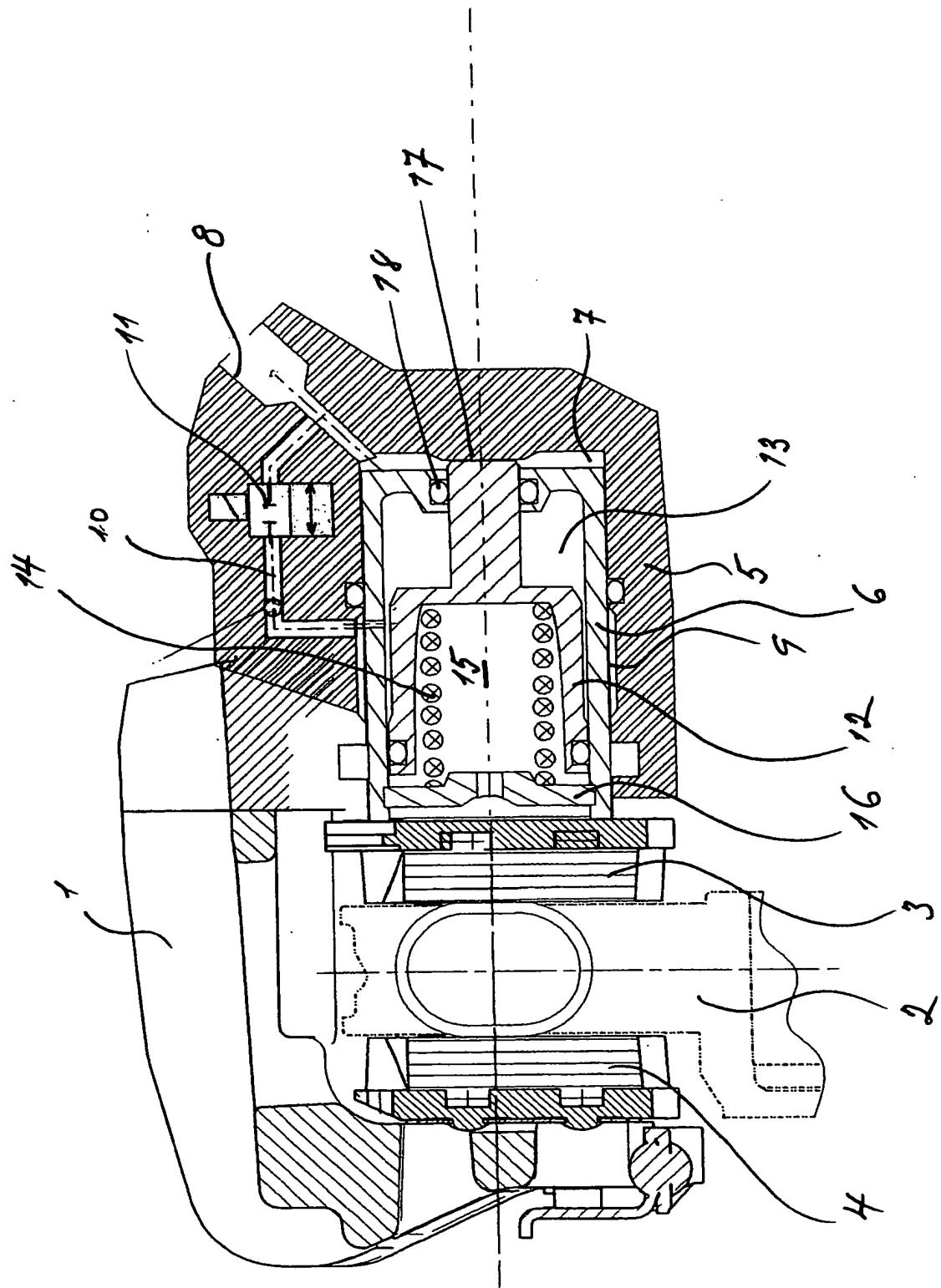
**THIS PAGE BLANK** 11050701

BEST AVAILABLE COPY

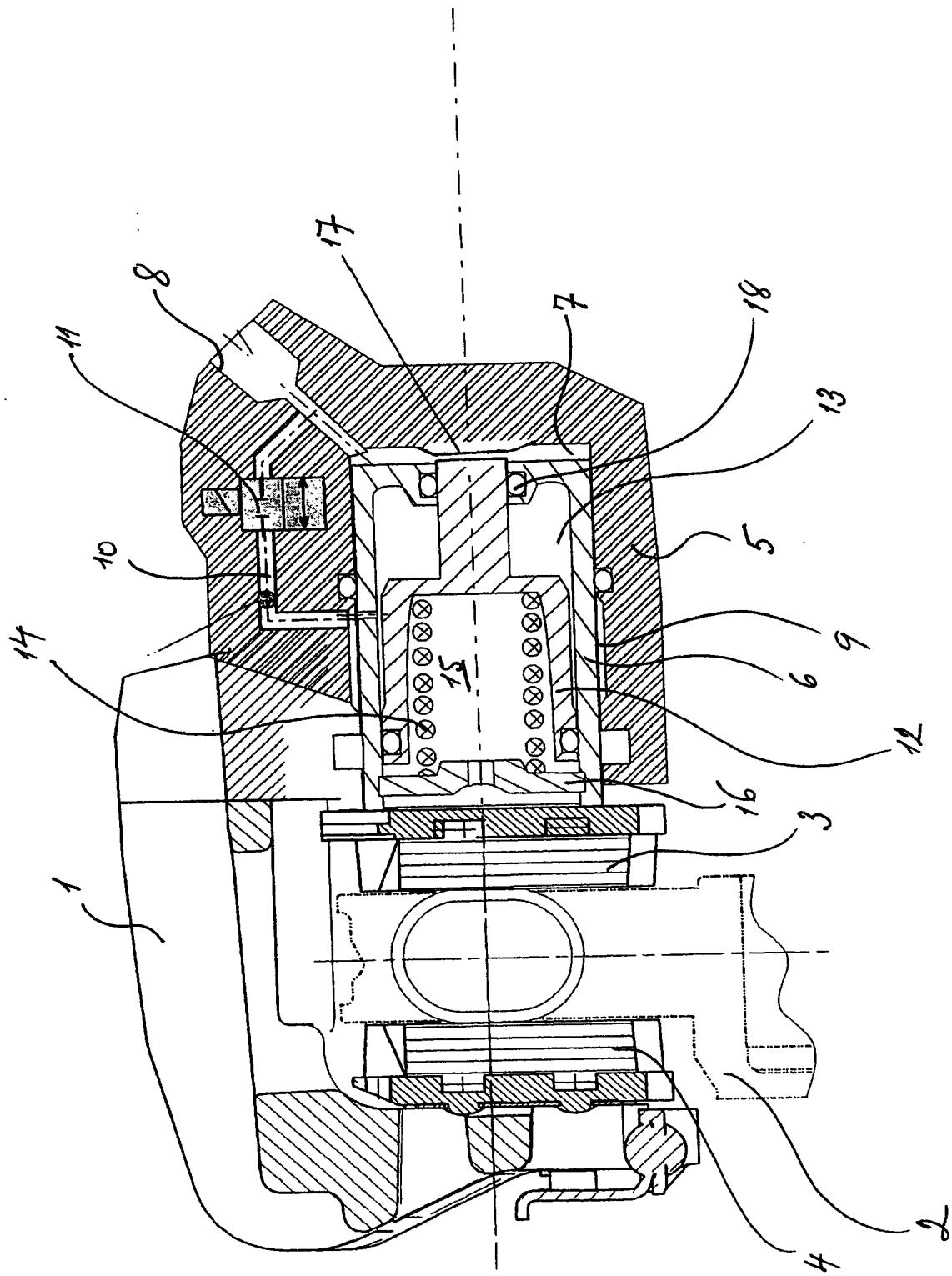
DE 103 20 800 A1 2004.01.22







REST AVAILABLE COPY



**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>B01J 23/46, 23/56, 23/656, C07C 29/149</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/38613</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>5. August 1999 (05.08.99)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/EP99/00236</b> <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> <b>16. Januar 1999 (16.01.99)</b>  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> <b>198 03 888.7</b> <b>31. Januar 1998 (31.01.98)</b> <b>DE</b>  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ANTONS, Stefan [DE/DE]; Schwalbenweg 3, D-51373 Leverkusen (DE). FROHN, Lutz [DE/DE]; Leibnizstrasse 62a, D-40699 Erkrath (DE). JENTSCH, Jörg-Dietrich [DE/DE]; Bismarckstrasse 84, D-47799 Krefeld (DE). SCHULZE TILLING, Andreas [DE/DE]; Longericher Strasse 53, D-50739 Köln (DE). WOLTERS, Erich [DE/DE]; Stenzelbergstrasse 11, D-50939 Köln (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING CATALYSTS CONTAINING RUTHENIUM AND THE USE THEREOF FOR HYDROGENATION			
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON RUTHENIUM ENTHALTENDEN KATALYSATOREN UND DEREN VERWENDUNG BEI HYDRIERUNGEN			
<b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for obtaining advantageous catalysts, especially for hydrogenation. According to said method, a suspension of a ruthenium compound with a specific surface area of 50 to 300 m<sup>2</sup>/g is brought together with a solution of at least one metal compound. At least one of these metal compounds contains a different metal to ruthenium with an atomic number of 23 to 82. The mixture of the suspension and the solution is then treated with a reducing agent.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Vorteilhafte Katalysatoren, insbesondere für Hydrierungen, werden erhalten, wenn man eine Aufschämmung einer Ruthenium-Verbindung, die eine spezifische Oberfläche im Bereich 50 bis 300 m<sup>2</sup>/g aufweist, mit einer Lösung mindestens einer Metallverbindung zusammenbringt, wobei wenigstens eine dieser Metallverbindungen ein von Ruthenium verschiedenes Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich 23 bis 82 enthält und das Gemisch aus Aufschämmung und Lösung mit einem Reduktionsmittel behandelt.</p>			
<b>BEST AVAILABLE COPY</b>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschhan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Ruthenium enthaltenden Katalysatoren und deren Verwendung bei Hydrierungen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von besonders vorteilhaften Katalysatoren, die Ruthenium und wenigstens ein weiteres Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich 23 bis 82 enthalten und die Verwendung solcher Katalysatoren bei Hydrierungen.

10 Es ist bekannt, daß man Carbonsäuren mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen reduzieren kann. Eine zusammenfassende Darstellung hierzu ist in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl. Bd. VI/1b, Seiten 103-107 (1984) enthalten. Soweit Ruthenium enthaltende Katalysatoren eingesetzt werden (s. S. 106) sind dabei relativ hohe Temperaturen und sehr hohe Drucke erforderlich, z.B. Temperaturen von 145 bis 190°C und Drucke von 700 bis 950 bar.

15

In J. Org. Chem. 24, 1847 (1959) ist eine Methode zur Hydrierung von Carbonsäuren beschrieben, bei der Rheniumoxid als Katalysator eingesetzt wird. Es werden jedoch lange Reaktionszeiten und hohe Drucke benötigt. Zudem sind die Ausbeute und die Selektivität unbefriedigend.

20 Für verschiedene Hydrierungen sind auch Katalysatoren bekannt, die neben Ruthenium weitere Metalle, z.B. Rhenium enthalten. Solche mehrmetallischen Katalysatoren können in Raney-Form, in Schwamm-Form oder als Trägerkatalysatoren vorliegen. So werden in der EP-A 724 908 Raney-Ruthenium-Katalysatoren beschrieben, die durch weitere Metalle modifiziert sein und für verschiedene Hydrierungen eingesetzt werden können. Sie erfordern jedoch hohe Katalysatoreinwaagen und lange Reaktionszeiten. Die Herstellung des Raney-Rutheniums erfolgt durch Auslaugung des Aluminiums aus einer Ruthenium/Aluminium-Legierung mit Natronlauge. Dies hat zur Folge, daß der Raney-Ruthenium-Katalysator Reste an Aluminium sowie Aluminumoxide und Natronlauge enthält.

Dies wirkt sich negativ auf die Katalysator-Performance aus. Außerdem ist die Handhabung von solchen Katalysatoren besonders aufwendig, da sie pyrophor sind.

5 Die DE-A 195 10 438 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran aus Furan, wobei als Katalysatoren u.a. Ruthenium/Rhenium-Schwamm eingesetzt werden kann. Dieser kann durch Reduktion einer wäßrigen  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{RuCl}_3$ -Lösung erhalten werden. Solche Katalysatoren haben nur unbefriedigende Aktivitäten und Selektivitäten.

10 Die WO 96/27436 beschreibt Ruthenium und Rhenium enthaltende Katalysatoren, die auf einem aus Kohle bestehenden Trägermaterial aufgebracht sind. Nachteilig bei diesen Katalysatoren ist, daß sie bei Hydrierungen Temperaturen und Drucke erfordern, bei denen beim Einsatz von optisch aktiven Edukten in erheblichem Umfang Racemisierungen eintreten.

15 Die Herstellung von Rutheniumoxid hoher Reinheit mit hoher spezifischer Oberfläche ist in der DE-A 2 132 547 beschrieben. Dieser monometallische Katalysator zeigt allerdings in der Hydrierung von Carbonsäuren nur niedrige Aktivitäten. Wenn 20 optisch aktive Edukte eingesetzt werden, treten zudem in erheblichem Umfang Racemisierungen ein.

25 Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren gefunden, die Ruthenium und wenigstens ein weiteres Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich 23 bis 82 enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Aufschlammung einer Ruthenium-Verbindung, die eine spezifische Oberfläche im Bereich 50 bis 300  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist, mit einer Lösung mindestens einer Metallverbindung zusammenbringt, wobei wenigstens eine dieser Metallverbindungen ein von Ruthenium verschiedenes Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich 23 bis 82 enthält und das Gemisch aus Aufschlammung und Lösung mit einem Reduktionsmittel behandelt.

30

BEST AVAILABLE COPY

und Filtration kann man dann eine wäßrige Aufschlämmung von Ruthenium oxid oder -oxidhydrat erhalten, die direkt zur erfindungsgemäßen Herstellung von Katalysatoren eingesetzt werden kann.

5 Für die erfindungsgemäße Herstellung von Katalysatoren geeignete Aufschlämmungen von Ruthenium-Verbindungen, die eine spezifische Oberfläche im Bereich 50 bis 300 m<sup>2</sup>/g aufweisen, kommen Aufschlämmungen in Frage, die, gerechnet als Metall, z.B. 0,01 bis 20 Gew.-% Ruthenium enthalten. Vorzugsweise enthalten diese Aufschlämmungen 0,1 bis 4 Gew.-% Ruthenium. Bevorzugte Aufschlämmungen 10 enthalten Ruthenium-Verbindungen mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich 100 bis 250 m<sup>2</sup>/g.

Die Lösung, die mindestens eine Metallverbindung enthält, in der wenigstens ein von Ruthenium verschiedenes Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich 23 bis 82 enthalten ist, kann als Lösungsmittel, z.B. solche enthalten, die mit dem Aufschlämmungsmittel für die Ruthenium-Verbindung mischbar sind. Ist das Aufschlämmungsmittel für die Ruthenium-Verbindung z.B. Wasser, so kann es sich bei dem Lösungsmittel für die andere(n) Metallverbindung(en) z.B. um Wasser oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylalkohole handeln. Bevorzugt ist das Aufschlämmungsmittel und das Lösungsmittel 15 Wasser. Metallverbindungen, die wenigstens ein von Ruthenium verschiedenes Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich 23 bis 82 enthalten, können z.B. in dem jeweiligen Lösungsmittel lösliche Verbindungen der Metalle sein, die oben als Beispiele für Metalle X und Y angegeben sind. Bevorzugt gelangen wäßrige Lösungen 20 von Rhenium-Verbindungen zum Einsatz, insbesondere wäßrige Lösungen von Rhenium-heptoxid (Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), die auch als Perrheniumsäure (HReO<sub>4</sub> oder Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> x 25 2 H<sub>2</sub>O) bezeichnet werden.

Die Lösung, die mindestens eine Metallverbindung enthält, in der wenigstens ein von Ruthenium verschiedenes Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich 23 bis 82 enthalten ist, kann, gerechnet als Metall, beispielsweise 0,01 bis 60 Gew.-% der Metallverbindung(en) enthalten. Vorzugsweise liegt dieser Gehalt bei 0,1 bis 5 Gew.-%. 30

Gemäß der vorliegenden Erfindung lassen sich z.B. bimetallische Ruthenium/Metall X-Katalysatoren und trimetallische Ruthenium/Metall X/Metall Y-Katalysatoren herstellen. Erfindungsgemäß hergestellte Katalysatoren enthalten Ruthenium und z.B. die Metalle X und gegebenenfalls Y in elementarer Form und können z.B. als 5 Kolloid oder in Form intermetallischer Verbindungen vorliegen. Beispiele für Metalle X und Y sind Rhenium, Osmium, Eisen, Cobalt, Rhodium, Palladium, Platin, Kupfer, Zink, Silber, Zinn, Germanium, Gallium, Blei und Zinn. Bevorzugt werden erfindungsgemäß Katalysatoren hergestellt, die neben Ruthenium eines der genannten Metalle oder neben Ruthenium Kombinationen aus Rhenium mit Kupfer, 10 Silber oder Zinn enthalten. Besonders bevorzugt werden Ruthenium/Rhenium-Katalysatoren hergestellt.

Die Katalysatoren können die einzelnen Metallkomponenten in beliebigen Verhältnissen enthalten. Bevorzugt sind Katalysatoren, in denen die einzelnen Metalle in 15 gleichen Atomverhältnissen vorliegen oder Ruthenium im Überschuß vorliegt. Bei Ruthenium/Metall X-Katalysatoren ist z.B. ein Atomverhältnis Ru/X von 1/1 bis 10/1, insbesondere von 1/1 bis 5/1 bevorzugt.

Zur Bereitung der Aufschlammung einer Ruthenium-Verbindung kommen die verschiedenen Aufschlammungsmittel in Frage. Bevorzugt handelt es sich dabei um 20 Wasser. Als Rutheniumverbindungen kommen insbesondere solche in Frage, die sich auf einfache Weise, z.B. mit Wasserstoff, zum Metall reduzieren lassen. Die Rutheniumverbindungen können verschiedene Oxidationsstufen aufweisen, z.B. +3, +4 oder +8. Bevorzugt sind Ruthenium-Oxide und Ruthenium-Oxidhydrate, in denen das Ruthenium in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. Wäßrige Aufschlammungen die 25 Ruthenium-Oxid bzw. Ruthenium-Oxidhydrat der erforderlichen spezifischen Oberfläche enthalten, sind im Handel erhältlich oder auf bekannte Weise herstellbar, beispielsweise indem man eine wasserlösliche Ruthenium-Verbindung, etwa Ruthenium-trichlorid, in Wasser auflöst, die Lösung alkalisch macht und ein Oxidationsmittel zufügt. Es fällt dann ein Ruthenium(IV)-oxidhydrat mit geeigneter 30 spezifischer Oberfläche aus. Durch Dekantieren, Versetzen mit Wasser und Säure

Man kann auch so verfahren, daß man die Lösung, die wenigstens eine Metallverbindung enthält, in der wenigstens ein von Ruthenium verschiedenes Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich 23 bis 82 enthalten ist, in situ erzeugt. Beispielsweise kann 5 man die Aufschlämmung einer Ruthenium-Verbindung mit der erforderlichen spezifischen Oberfläche und gegebenenfalls zusätzliches Lösungsmittel vorlegen und die Metallverbindung(en) in fester Form zugeben. Die Bildung der Lösung der Metallverbindung(en) und deren Zusammenbringen mit der Aufschlämmung der Ruthenium-Verbindung finden dann gleichzeitig statt.

10

Die Behandlung des Gemisches aus Aufschlämmung und Lösung mit einem Reduktionsmittel kann im Prinzip mit allen Reduktionsmitteln durchgeführt werden, die die Ruthenium-Verbindung und die andere(n) Metallverbindung(en) zu reduzieren vermögen. In vielen Fällen, insbesondere weil dann praktisch keine störenden Nebenprodukte entstehen, hat sich eine Behandlung mit Wasserstoff bei Temperaturen im Bereich 50 bis 200°C und Drucken im Bereich 5 bis 200 bar als vorteilhaft erwiesen. 15

20

Da die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren vorzugsweise für Hydrierungen eingesetzt werden können, kann die zuvor beschriebene Reduktion mit Wasserstoff auch in dem Reaktionsgefäß für die Hydrierung, vorzugsweise unmittelbar vor der Hydrierung selbst durchgeführt werden.

25

Man kann auch so verfahren, daß man die Aufschlämmung einer Rutheniumverbindung vor dem Zusammenbringen mit der Lösung einer oder mehrerer Verbindungen von anderen Metallen reduziert und nach dem Zusammenbringen der Aufschlämmung und der Lösung nochmals reduziert.

30

Erfindungsgemäß hergestellte Katalysatoren weisen einen innigen Kontakt der darin enthaltenen Metalle und spezifische Oberflächen von beispielsweise 50 bis 150 m<sup>2</sup>/g auf. Die einzelnen Katalysatorpartikel enthalten in der Regel alle Metalle, deren Verbindungen bei der Herstellung des Katalysators eingesetzt wurden. Es liegen

praktisch keine Partikel vor, die nur ein Metall, etwa nur Ruthenium enthalten. Das haben mikroanalytische und elektronenmikroskopische Untersuchungen ergeben.

5      Erfnungsgemäß hergestellte Katalysatoren weisen eine hohe Aktivität auf. Diese ist überraschend signifikant höher als bei identisch zusammengesetzten Katalysatoren, die durch Reduktion einer Lösung hergestellt wurden, die eine Ruthenium-Verbindung und wenigstens eine Metallverbindung eines von Ruthenium verschiedenen Metalls mit einer Ordnungszahl im Bereich von 23 bis 82 enthielt (siehe Beispiel 5).

10     Erfnungsgemäß hergestellte Katalysatoren können insbesondere für Hydrierungen verwendet werden. Wichtige Verwendungsmöglichkeiten sind z.B. die Herstellung von gegebenenfalls optisch aktiven Alkoholen aus gegebenenfalls optisch aktiven Carbonsäuren, Carbonsäureestern und Carbonsäureamiden; die Herstellung von gegebenenfalls optisch aktiven Aminoalkoholen aus gegebenenfalls optisch aktiven Aminosäuren, -estern und -amiden, die Herstellung von Alkoholen aus Carbonsäuren, -estern und -amiden, die Herstellung von gesättigten Diolen aus gesättigten oder ungesättigten Di-carbonsäuren, Dicarbonsäureestern und Dicarbonsäureamiden und die Herstellung von gegebenenfalls optisch aktiven Alkoholen aus gegebenenfalls optisch aktiven Hydroxycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäureestern und Hydroxycarbonsäureamiden. 15     Einzelbeispiele sind die Herstellung von L-1,2,4-Butantriol aus L-Äpfelsäure, von L-Alaninol aus L-Alanin, von n-Butanol und 1,4-Butandiol aus Maleinsäure und von 1,6-Hexandiol aus Adipinsäure. Hydrierungen mit erfundungsgemäß hergestellten Katalysatoren können beispielsweise bei 0 bis 120°C und 5 bis 300 bar durchgeführt werden.

20     Erfnungsgemäß hergestellte Katalysatoren können gegebenenfalls durch eine Behandlung mit Schwefelverbindungen, z.B. Thioethern, modifiziert werden.

25     Erfnungsgemäß hergestellte Katalysatoren sind frei von Trägermaterialien, Aluminium, Aluminiumoxiden und Alkalien.

BEST AVAILABLE COPY

Erfindungsgemäß hergestellte Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, daß mit ihnen Hydrierungen bei milderen Bedingungen, in höheren Ausbeuten, unter weitgehender Beibehaltung von optischen Aktivitäten und/oder ohne nennenswerte Beeinträchtigung von sonst noch vorhandenen funktionellen Gruppen durchgeführt werden können. Es werden außerdem nicht besonders große Mengen an Katalysatoren benötigt und die Reaktionszeiten sind im allgemeinen deutlich kürzer als bei Ruthenium-haltigen Katalysatoren des Standes der Technik.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Ruthenium enthaltende, von Trägermaterialien freie Katalysatoren, die erhältlich sind, indem man eine Aufschlämmung einer Rutheniumverbindung, die eine spezifische Oberfläche im Bereich 50 bis 300 m<sup>2</sup>/g aufweist, mit einer Lösung mindestens einer Metallverbindung zusammenbringt, wobei wenigstens eine dieser Metallverbindungen ein von Ruthenium verschiedenes Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich von 23 bis 82 enthält und das Gemisch aus Aufschlämmung und Lösung mit einem Reduktionsmittel behandelt.

**Beispiele****Beispiel 1**5      **a)      Herstellung einer Rutheniumoxidhydrat-Aufschämmung**

103 g Rutheniumtrichlorid wurden in 7,75 l Wasser gelöst und auf 50°C erwärmt. Unter Rühren bei 50°C wurde eine 20 gew.-%ige wäßrige Natriumhydroxid-Lösung zugetropft bis ein pH-Wert von 8 erreicht war. Anschließend wurden unter Rühren 10 1,125 l einer 2 gew.-%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt und 30 min bei 50°C gerührt. Man ließ das Fällungsprodukt absitzen, dekantierte einmal, füllte auf 10 l mit Wasser auf und dekantierte abermals. Danach wurde auf 3,3 l aufgefüllt, 6 Stunden bei 80°C gerührt und mit 4,5 ml Essigsäure versetzt. Nach dem Abkühlen wurde der vorliegende Niederschlag abfiltriert. Es wurden 412 g 15 Rutheniumoxidhydrat in Form eines pastösen Schlammes mit einem Ruthenium-Gehalt von 12 Gew.-% erhalten. Die spezifische Oberfläche des Niederschlages wurde nach Trocknung im Vakuum bei 100°C nach der BET-Methode zu 210 m<sup>2</sup>/g bestimmt.

20      **b)      Hinzufügen von Rhenium und Reduktion**

25      In einem 0,7 l-Edelstahlautoklaven wurden 99,3 g Rutheniumoxid-hydrat wasserfeucht (erhalten gemäß a)) und 6,3 g Rheniumheptoxid (enthaltend 76,9 Gew.-% Rhenium) vorgelegt. Es wurde 2 mal mit Stickstoff und 2 mal mit Wasserstoff gespült, 100 bar Wasserstoff aufgedrückt und unter Rühren (800 UpM) auf 120°C erhitzt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde der Wasserstoffdruck auf 150 bar erhöht und der Katalysator bei 120°C eine Stunde lang reduziert. Anschließend wurde entspannt und der Katalysator abfiltriert. Im Filtrat waren weder Ruthenium noch Rhenium nachweisbar. Der getrocknete Katalysator enthielt weniger 30 als 1 Gew.-% Natrium und weniger als 1 Gew.-% Chlor. Die durch Laserlicht-streuung bestimmte mittlere Größe der Ruthenium-Rhenium-Partikel betrug 16 µm.

Die spezifische Oberfläche des Katalysators wurde nach der Trocknung im Vakuum bei 100°C nach der BET-Methode zu 70 m<sup>2</sup>/g bestimmt.

**Beispiel 2**

5

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde die Temperatur bei der Reduktion auf 60°C gehalten. Das Filtrat enthielt auch hier weder Ruthenium noch Rhenium.

10

**Beispiel 3**

15

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch die Reduktion bei einem Wasserstoffdruck von 10 bar vorgenommen. Das Filtrat enthielt kein Ruthenium, aber in einer Menge von 200 mg/l Rhenium, was 3,5 Gew.-% des eingesetzten Rheniums entspricht.

**Beispiel 4**

20

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde statt des Rheniumheptoxids 240 mg Eisen in Form von Eisenoxalat zugegeben.

**Beispiel 5**

**(Zum Vergleich - ohne Abscheidung von Rutheniumoxidhydrat)**

25

In einem 0,7 l-Edelstahl Autoklaven wurden in 100 ml Wasser 9,83 g Rutheniumtrichlorid und 6,3 g Rheniumheptoxid (76,9 Gew.-% Rhenium enthaltend) vorgelegt. Es wurde 2 mal mit Stickstoff und 2 mal mit Wasserstoff gespült, 100 bar Wasserstoff aufgedrückt und unter Rühren (800 UpM) auf 120°C erhitzt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde der Wasserstoffdruck auf 150 bar erhöht und der Katalysator bei 120°C eine Stunde lang reduziert. Anschließend wurde entspannt und

der Katalysator abfiltriert. Das Filtrat enthielt 0,074 mg/l Ruthenium und 0,39 mg/l Rhenium.

### Beispiel 6

5

Hydrierung von L-Äpfelsäure mit dem Katalysator erhaltend gemäß Beispiel 1.

Der in Beispiel 1 erhaltene Katalysator wurde in einem 0,7 l-Edelstahl-Autoklaven gegeben, mit 100 ml Wasser aufgefüllt und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurde 10 2 mal mit Stickstoff und 2 mal mit Wasserstoff gespült und 278 g einer 18,9 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von L-Äpfelsäure eingesaugt. Dann wurde bei 60°C und 200 bar Wasserstoffdruck bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme gerührt (800 UpM). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Katalysator abfiltriert, die Produktlösung mit Natronlauge neutralisiert und von der erhaltenen Roh- 15 lösung das Wasser abdestilliert. Es verblieben 42,0 g einer farblosen viskosen Flüssigkeit, die bei einem Druck von 1 mbar destilliert wurde. Nach einem Vorlauf, der aus Butandionen bestand, wurden 33,9 g 97,9 gew.-%iges L-1,2,4-Butantriol erhalten (Kp. 133°C/1 mbar; ee = 98,8 %). Dies entspricht einer Ausbeute von 79,8 %, bezogen auf eingesetzte Äpfelsäure.

20

### Beispiele 7 bis 10

Es wurde wie in Beispiel 6 verfahren, jedoch wurden die Katalysatoren erhalten nach 25 den Beispielen 2, 3, 4 und 5 eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

**Tabelle 1**

	<b>Katalysator aus</b>	<b>Ausbeute</b>	<b>ee-Wert</b>
Beispiel 7	Beispiel 2	78,9 %	98,8 %
Beispiel 8	Beispiel 3	84,8 %	97,8 %
Beispiel 9	Beispiel 4	62,9 %	94,3 %
Beispiel 10	Beispiel 5	6,6 %	nicht bestimmt (Vergleichsbeispiel)

**5      Beispiele 11 bis 14****(Vergleichsbeispiele - von Rhenium-freier Katalysator)**

Ein Katalysator wurde entsprechend Beispiel 5 hergestellt, jedoch wurde kein Rheniumheptoxid eingesetzt. Dieser Katalysator wurde analog Beispiel 6 bei verschiedenen Temperaturen bei der Hydrierung von L-Äpfelsäure eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind aus der Tabelle 2 ersichtlich.

**Tabelle 2**

15

	<b>Temperatur</b>	<b>Ausbeute*)</b>	<b>ee-Wert</b>
Beispiel 11	60°C	kein Umsatz	-
Beispiel 12	80°C	19,9 %	90,9 %
Beispiel 13	100°C	68,2 %	78,4 %
Beispiel 14	120°C	45,2 %	0,1 %

\*) an L-1,2,4-Butantriol

**Beispiel 15****Hydrierung von L-Alanin**

5 Eine Suspension von 6 g Ruthenium/Rhenium-Katalysator erhalten gemäß Beispiel 1 wurde zusammen mit 100 ml Wasser in einem 0,7 l-Edelstahl-Autoklaven vorgelegt. Hierzu wurde eine Lösung von 60,0 g L-Alanin und 32,9 g Schwefelsäure in 370 g Wasser hinzugefügt. Nach dem Spülen mit Stickstoff wurden 100 bar Wasserstoff aufgedrückt. Innerhalb von 30 min wurde die Temperatur auf 60°C angehoben und  
10 der Wasserstoffdruck auf 200 bar erhöht. Nach 7 h Reaktionszeit war die Wasserstoffaufnahme beendet. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt, aus dem Reaktionsgemisch der Katalysator durch Filtration abgetrennt und aus dem Filtrat das Wasser abdestilliert. Der nach dem Abdestillieren des Wassers verbleibende Rückstand wurde mit 59,7 g 45 gew.-%iger wäßriger Natronlauge auf einen pH-Wert von  
15 11,4 eingestellt. und bei 50 mbar fraktioniert destilliert. Es wurden 35,7 g reines L-Alaninol erhalten (Kp.: 94°C/50 mbar); ee > als 99,9 %. Dies entspricht einer Ausbeute von 71 % der Theorie. Der ee-Wert wurde gaschromatographisch bestimmt.

**Beispiel 16**

20

**(Vergleichsbeispiel - von Rhenium-freier Katalysator)**

Ein Katalysator wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch kein Rhenium zugesetzt wurde. Mit diesem Katalysator wurde L-Alanin wie in Beispiel  
25 15 beschrieben reduziert. Die Hydrierzeit erhöhte sich dabei auf 35 h. Die Ausbeute und der ee-Wert des erhaltenen L-Alaninols entsprachen Beispiel 15.

**Beispiel 17****(Hydrierung von Maleinsäure)**

5 9,6 g des wasserhaltigen Katalysators, erhalten gemäß Beispiel 1, wurden in 200 ml Wasser in einen 0,7 l-Edelstahlautoklaven vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von 52,5 g Maleinsäure in 125 ml Wasser gegeben. Nach dem Spülen mit Stickstoff wurden 100 bar Wasserstoff aufgedrückt. Die Temperatur wurde auf 100°C, der Wasserstoffdruck auf 200 bar erhöht. Nach 3,7 h Reaktionszeit war die Wasserstoff-  
10 aufnahme beendet. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und vom Reaktionsgemisch der Katalysator durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde gas-chromatographisch untersucht, wobei die aus Tabelle 3 ersichtlichen Anteile an Reaktionsprodukten - ohne Berücksichtigung von Wasser - gefunden wurden.

**15 Tabelle 3**

Komponente	Gehalt (GC-%)
Tetrahydrofuran	4 %
n-Propanol	1 %
n-Butanol	22 %
1,4-Butandiol	64 %
Unbekannte Substanzen	8 %

**Beispiel 18****20 Hydrierung von Adipinsäure****a) Katalysatoraktivierung**

25 In einem 0,7 l-Edelstahl-Autoklaven wurden in 280 g Wasser 14 g Rutheniumoxid-hydrat wasserfeucht (enthaltend 7,61 Gew.-% Ruthenium) und 1,4 g Rhenium-

heptoxid (enthaltend 76,9 Gew.-% Rhenium) vorgelegt. Es wurde 2 mal mit Stickstoff und 2 mal mit Wasserstoff gespült und unter Rühren (800 UpM) auf 120°C erhitzt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde der Wasserstoffdruck auf 150 bar erhöht und der Katalysator bei 120°C eine Stunde lang reduziert.

5

**b) Hydrierung von Adipinsäure**

Der Autoklav wurde abgekühlt, entspannt, und es wurden 70 g Adipinsäure zugegeben. Dann wurde mit Stickstoff und Wasserstoff gespült und bei 100°C und 10 200 bar Wasserstoff 8 h lang aufgedrückt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und der Katalysator vom Reaktionsgemisch durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde gaschromatographisch untersucht. Dabei ergaben sich die in Tabelle 4 wiedergegebenen Anteile an Reaktionsprodukten - ohne Berücksichtigung von Wasser.

15

**Tabelle 4**

<b>Komponente</b>	<b>Gehalt (GC-%)</b>
n-Pentanol	1,2 %
n-Hexanol	7,12 %
1,6-Hexandiol	85,0 %
6-Hydroxycapronsäure	6,6 %
Adipinsäure	0 %

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, die Ruthenium und wenigstens ein weiteres Metall einer Ordnungszahl im Bereich 23 bis 82 enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Aufschlammung einer Ruthenium-Verbindung, die eine spezifische Oberfläche im Bereich von 50 bis 300 m<sup>2</sup>/g aufweist, mit einer Lösung mindestens einer Metallverbindung zusammenbringt, wobei wenigstens eine dieser Metallverbindungen ein von Ruthenium verschiedenes Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich von 23 bis 82 enthält und das Gemisch aus Aufschlammung und Lösung mit einem Reduktionsmittel behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bimetallische Ruthenium/Metall X-Katalysatoren oder trimetallische Ruthenium/Metall X-/Metall Y-Katalysatoren herstellt, wobei X und Y Rhenium, Osmium, Eisen, Kobalt, Rhodium, Palladium, Platin, Kupfer, Zink, Silber, Zinn, Germanium Gallium, Blei und/oder Zinn bedeuten.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Ruthenium/Rhenium-Katalysatoren herstellt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufschlammung 0,01 bis 20 Gew.-% Ruthenium, gerechnet als Metall, enthält.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, die mindestens eine Metallverbindung enthält, in der wenigstens ein von Ruthenium verschiedenes Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich 23 bis 82 enthalten ist, gerechnet als Metall, 0,01 bis 60 Gew.-% der Metallverbindung(en) enthält.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einem Reduktionsmittel mit Wasserstoff bei Temperaturen im Bereich 50 bis 200°C und Drucken im Bereich 5 bis 200 bar durchführt.
- 5 7. Ruthenium enthaltende, von Trägermaterialien freie Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind, indem man eine Aufschlämmung einer Rutheniumverbindung, die eine spezifische Oberfläche im Bereich 50 bis 300 m<sup>2</sup>/g aufweist, mit einer Lösung mindestens einer Metallverbindung zusammenbringt, wobei wenigstens eine dieser Metallverbindungen ein von Ruthenium verschiedenes Metall mit einer Ordnungszahl im Bereich von 23 bis 82 enthält und das Gemisch aus Aufschlämmung und Lösung mit einem Reduktionsmittel behandelt.
- 10 8. Verwendung von Ruthenium enthaltenden Katalysatoren nach Anspruch 7 bzw. erhalten nach Ansprüchen 1 bis 6 für Hydrierungen.
- 15 9. Verwendung nach Anspruch 8 für die Herstellung von Diolen aus gesättigten oder ungesättigten Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureestern und/oder Dicarbonsäureamiden.
- 20 10. Verwendung nach Anspruch 8 für die Herstellung von Aminoalkoholen aus Aminosäuren, -estern und/oder -amiden.
- 25 11. Verwendung nach Anspruch 8 für die Herstellung von Alkoholen aus Hydroxycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäureestern und/oder Hydroxycarbonsäureamiden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00236

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 B01J23/46 B01J23/56 B01J23/656 C07C29/149

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 14 328 A (BAYER AG) 26 October 1995 see claims 1-6; example 1	1,2,4-7
Y	---	3,9
Y	DE 24 31 768 A (JOHNSON MATTHEY CO LTD) 30 January 1975 see claim 5	3
Y	---	9
X	US 5 478 952 A (SCHWARTZ JO-ANN T) 26 December 1995 see example 16	1,2,4-7
X	DE 44 14 330 A (BAYER AG) 26 October 1995 see claims 1-10	1,2,4-7
A	EP 0 725 038 A (SNAM PROGETTI) 7 August 1996	-----



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 1999

Date of mailing of the international search report

10/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte:  National Application No

PCT/EP 99/00236

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4414328	A 26-10-1995	NONE		
DE 2431768	A 30-01-1975	GB 1482516 A		10-08-1977
		FR 2241339 A		21-03-1975
		JP 1163772 C		26-08-1983
		JP 50049184 A		01-05-1975
		JP 57052097 B		05-11-1982
		US 3972837 A		03-08-1976
		US 4089810 A		16-05-1978
US 5478952	A 26-12-1995	AU 4468196 A		23-09-1996
		CN 1177310 A		25-03-1998
		EP 0814905 A		07-01-1998
		JP 11500958 T		26-01-1999
		WO 9627436 A		12-09-1996
DE 4414330	A 26-10-1995	NONE		
EP 0725038	A 07-08-1996	IT MI950184 A		05-08-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/00236

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 6 B01J23/46 B01J23/56 B01J23/656 C07C29/149

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 14 328 A (BAYER AG) 26. Oktober 1995 siehe Ansprüche 1-6; Beispiel 1	1,2,4-7
Y	---	3,9
Y	DE 24 31 768 A (JOHNSON MATTHEY CO LTD) 30. Januar 1975 siehe Anspruch 5	3
Y	US 5 478 952 A (SCHWARTZ JO-ANN T) 26. Dezember 1995 siehe Beispiel 16	9
X	DE 44 14 330 A (BAYER AG) 26. Oktober 1995 siehe Ansprüche 1-10	1,2,4-7
A	EP 0 725 038 A (SNAM PROGETTI) 7. August 1996	-----



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/06/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00236

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4414328	A 26-10-1995	KEINE		
DE 2431768	A 30-01-1975	GB 1482516 A FR 2241339 A JP 1163772 C JP 50049184 A JP 57052097 B US 3972837 A US 4089810 A		10-08-1977 21-03-1975 26-08-1983 01-05-1975 05-11-1982 03-08-1976 16-05-1978
US 5478952	A 26-12-1995	AU 4468196 A CN 1177310 A EP 0814905 A JP 11500958 T WO 9627436 A		23-09-1996 25-03-1998 07-01-1998 26-01-1999 12-09-1996
DE 4414330	A 26-10-1995	KEINE		
EP 0725038	A 07-08-1996	IT MI950184 A		05-08-1996